

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-236923

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 F 7/085  
7/022  
H 0 1 L 21/027

識別記号

府内整理番号

F I

G 0 3 F 7/085  
7/022  
H 0 1 L 21/30

技術表示箇所

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全4頁)

(21)出願番号

特願平8-44587

(22)出願日

平成8年(1996)3月1日

(71)出願人 592165510

シブレイ・ファーイースト株式会社  
東京都板橋区高島平1丁目83番1号

(72)発明者 中野 茂樹

新潟県北蒲原郡笹神村大字女堂字金屋原  
300 シブレイ・ファーイースト株式会社  
笹神工場内

(72)発明者 淡路 明

新潟県北蒲原郡笹神村大字女堂字金屋原  
300 シブレイ・ファーイースト株式会社  
笹神工場内

(74)代理人 弁理士 津国 毅 (外2名)

最終頁に続く

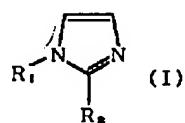
(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 レジストの保存安定性を損なうことなく半導体デバイスやLCDなどの製造における基板に対して密着性に優れたレジストパターンを形成できる、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂を用いたポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 アルカリ可溶性ノボラック型樹脂と、キノンジアジド基含有化合物とからなる基本組成に対し、次式(1)

【化3】



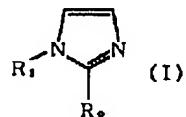
(式中、R<sub>1</sub>は、ビニル基、ベンジル基、C1～C5のアルキル基、水素原子を表し、R<sub>2</sub>は、C1～C5のアルキル基、水素原子を表す)で表される化合物を含有させたポジ型フォトレジストの組成物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性ノボラック型樹脂と、キノンジアジド基含有化合物とからなる基本組成に対し、次式(I)

## 【化1】



(式中、R<sub>1</sub> は、ビニル基、ベンジル基、C1～C5のアルキル基、水素原子を表し、R<sub>2</sub> は、C1～C5のアルキル基、水素原子を表す) で表される化合物を含有させたことを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項2】 前記の式(I)で表される化合物の添加量が、前記の基本組成100重量部当り0.1～5重量部である請求項1に記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は紫外線、遠紫外線(エキシマレーザーなどを含む)、電子線、イオンビーム、X線などの放射線に感応するポジ型フォトレジスト組成物に関する。さらに詳しくは、半導体デバイスやLCD(薄膜トランジスタ)などの製造における基板との密着性に優れたレジストパターンを形成することができる新規なポジ型フォトレジスト組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ICやLSIなどの半導体デバイスやLCDなどの液晶表示素子の製造プロセスにおいてフォトエッチング法による微細加工が行われている。このフォトエッチング法では、基板上にフォトレジストを塗布し、その上にマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射後、現像して得られたレジストパターンを保護膜として該基板をエッチングするという方法がとられている。そして、この方法において用いられるフォトレジスト組成物としては、被膜形成用のアルカリ可溶性ノボラック型樹脂と、キノンジアジド基含有ベンゾフェノン系化合物からなる感光成分との組み合わせが好適であることが知られている(例えば、米国特許第4377631号明細書、特開昭62-35349号公報、特開平1-142548号公報、特開平1-179147号公報)。

【0003】 ところで、半導体デバイスやLCDなどの製造に於けるフォトエッチング法では基板を精度良くエッチングするためにレジストパターンと該基板との密着性が重要であり、この密着性が悪いとウェットエッチング時の食い込み量が大きくなり、パターンの短絡が起こり不都合である。これに対し、イミダゾリンを配合することにより酸化物に対するポジ型フォトレジストの密着性を向上させ得ることが知られている(特開昭51-7574号公報)。

10

【0004】 また、ベンゾイミダゾール類やポリベンゾイミダゾールを配合することによりシリコン基板やタンタルなどの金属基板に対し、密着性を向上しうることが知られている(特開平6-27657号公報)。しかしながら、これらの化合物を添加することによりレジストの保存安定性が損なわれるという欠点がある。

【0005】 尚、同じイミダゾール類のなかでも、置換基に、ビニル基、ベンジル基、アルキル基がついたものについては密着性向上の可能性については知られていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、レジストの保存安定性を損なうことなく半導体デバイスやLCDなどの製造における基板に対して密着性の優れたレジストパターンを形成できる、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂を用いたポジ型フォトレジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

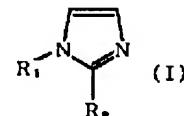
## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記目的に適う組成物を得るべく鋭意研究を重ねた結果、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂とキノンジアジド基含有化合物とからなる組成物に対し、ある種のイミダゾール類を添加することにより、その目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】 すなわち本発明は、ポジ型フォトレジスト組成物であって、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂と、キノンジアジド基含有化合物とからなる基本組成に対し、次式(I)

## 【0009】

## 【化2】



【0010】 (式中、R<sub>1</sub> は、ビニル基、ベンジル基、C1～C5のアルキル基、水素原子を表し、R<sub>2</sub> は、C1～C5のアルキル基、水素原子を表す) で表される化合物(イミダゾール類)を密着増強剤として含有させることを特徴とする。

40 【0011】 本発明の組成物においては、被膜形成用物質としてアルカリ可溶性ノボラック型樹脂が用いられる。このアルカリ可溶性ノボラック型樹脂についてはフェノール類とアルデヒド類との反応生成物が挙げられる。フェノール類としては、フェノール、o-、m-又はp-クレゾール、2,5-キシレノール、3,6-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、4-t-ブチルフェノール、2-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、4-エチルフェノール、3-メチル-6-t-ブチルフェノール、

50

4-メチル-2-チープチルフェノール、2-ナフトール、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレンなどの芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられる。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアルデヒドなどが挙げられる。フェノール類とアルデヒド類の反応は触媒の存在下で行われ、バルク又は溶媒中で行われる。触媒としては有機酸(蟻酸、シウウ酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸など)、無機酸(磷酸、塩酸、硫酸、過塩素酸など)、2価金属塩(酢酸亜鉛、酢酸マグネシウムなど)が挙げられる。

【0012】本発明の組成物においては、感光性成分として、キノンジアジド基含有化合物が用いられる。このキノンジアジド基含有化合物としては、例えば2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどのポリヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸又はナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸との完全エステル化合物や部分エステル化合物などを挙げることができる。

【0013】また、他のキノンジアジド基含有化合物、例えばオルソベンゾキノンジアジド、オルソナフトキノンジアジド、オルソアントラキノンジアジド又はオルソナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類などのこれら核置換誘導体、更にはオルソナフトキノンスルホニルクロリドと水酸基又はアミノ基を持つ化合物例えばフェノール、p-メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ナフトール、カルビノール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール-1, 3-ジメチルエーテル、没食子酸、水酸基を一部残してエステル化又はエーテル化された没食子酸、アニリン、p-アミノジフェニルアミンなどとの反応生成物なども用いることができる。これらは単独で用いても良いし、また2種類以上を組み合わせて用いても良い。

【0014】これらのキノンジアジド基含有化合物は、例えば前記ポリヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリド又はナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドとをジオキサンなどの適当な溶媒中において、トリエタノールアミン、炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリなどのアルカリ存在下に縮合させ、完全エステル化又は部分エステル化することにより製造することができる。

【0015】本発明の組成物においては、密着増強剤として、前記の式(I)で表されるイミダゾール類の中から選ばれた化合物を用いることが必要である。

【0016】前記の式(I)で表されるイミダゾール類の具体例としては、1-ビニルイミダゾール、1-ベン

ジル-2-エチルイミダゾールなどが挙げられる。

【0017】本発明においては、このイミダゾール類は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて使用しても良い。

【0018】また、密着増強剤のイミダゾール類の添加量は、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂とキノンジアジド基含有化合物とからなる基本組成の合計量100重量部に対し0.05~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲で選ばれる。この量が0.05重量部未満では十分な密着性向上効果は得られず、20重量部を超えると、量の割には密着性向上の効果が得られず、感度も低下するため好ましくない。

【0019】尚、本発明の組成物における基本組成中のアルカリ可溶性ノボラック型樹脂とキノンジアジド基含有化合物との割合は、前者100重量部に対し、後者5~40重量部、好ましくは10~30重量部の範囲内である。

【0020】本発明の組成物は、更に必要に応じて相溶性のある添加物、例えばレジスト膜の性能などを改良するための樹脂、可塑剤、安定剤、界面活性剤、現像後のレジストパターンの視認性を良くするための染料、増感効果を向上させる増感剤などの慣用されている成分を添加含有させることができる。

【0021】本発明の組成物は、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂と、キノンジアジド基含有化合物と、ある種のイミダゾール類と、所望に応じて用いられる各種添加成分とを適当な溶剤に溶解した溶液の形で用いる。

【0022】溶剤としては、2-ヘプタノン、アセトン、メチルエチルケトン、1, 1, 1-トリメチルアセトンなどのケトン類、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオノ酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオノ酸メチル、3-エトキシプロピオノ酸メチルなどのエステル類が挙げられる。これら溶剤は、単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても構わない。その使用量は、基板上に、均質でピンホール、塗りむらの無い塗布膜ができる塗布が可能であれば特に制限はされない。通常、全レジストに対し溶剂量が50~97重量%になるように調製する。

【0023】本発明の組成物の好適な使用方法の1例を以下に示す。

【0024】先ず、前記の各成分を含むボジ型フォトレジスト液を基板上にスピナーで塗布し、乾燥してフォトレジスト層を形成する。これに低圧水銀灯、高圧水銀

灯、超高圧水銀灯、アーク灯、キセノンランプなどを用いて紫外線を所定のマスクパターンを介して露光する。

【0025】次に、これを現像液、例えば1~10重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のような弱アルカリ性水溶液に浸漬すると、露光された部分が選択的に溶解除去され、マスクパターンに忠実なレジストパターンを基板上に形成することができる。次いで、得られたレジストパターンをマスクとして露出した基板を公知の方法でエッチングした後、レジストパターンを剥離することにより回路パターンが基板上に形成される。

(0026)

【実施例】以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

### 【0027】寒施例1

m-クレゾールとp-クレゾールとを重量比4:6で混合したものを用い、常法により製造したクレゾールノボラック型樹脂（重量平均分子量5,000）100gと、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルフオニ酸エステル20gと、1-ビニルイミダゾール6gとを、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート500gに溶解して調製したポジ型フォトレジスト溶液を、シリコン塗化膜をガラス基板上に堆積させた基板上に、膜厚1.5μmになるようにスピナー塗布した後、ホットプレート上で110度×120秒間ペークし、テストパターンマスクを介してコントラクト露光装置PLA-500F（キヤノン社製）を用いて露光を行った。

【0028】次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に60秒間浸漬することにより、露光部分を除去し、シリコン塗化膜上にレジストパターンを形成した後、対流式オープン内で130度×30分間ペークし、露出したシリコン塗化膜をマスク

として高純度バッファードフッ酸（橋本化成社製）中に20分間浸漬することによりシリコン塗化膜をエッティングした。次いで、レジストパターンとシリコン塗化膜との密着性を評価するため、光学式顯微鏡で10  $\mu\text{m}$  パターンでのエッティングによるシリコン塗化膜の食い込み量を観察した結果、食い込み量は1  $\mu\text{m}$  であり、良好な密着性が確認された。

### 【0029】寒施例2

実施例1の1-ビニルイミダゾールを1-ベンジル-2-メチルイミダゾールに代えたこと以外は実施例1と同様にしてシリコン塗膜をエッチングし、次いで、レジストパターンとシリコン塗膜との密着性を評価した結果、食い込み量は1  $\mu\text{m}$  であり、良好な密着性が確認された。

### 【0030】比較例1

実施例1の1-ビニルイミダゾールを配合しなかったこと以外は実施例1と同様にしてシリコン塗化膜をエッチングし、次いで、レジストパターンとシリコン塗化膜との密着性を評価した結果、食い込み量は3μmであった。

### 【0031】比較例2

実施例1の1-ビニルイミダゾールをベンゾイミダゾールに代えたこと以外は実施例1と同様にしてシリコン塗化膜をエッキングし、次いで、レジストパターンとシリコン塗化膜との密着性を評価した結果、食い込み量は1  $\mu\text{m}$  であり、良好な密着性が確認された。しかしながら、該レジストは、ベンゾイミダゾール添加1日後には該レジストの色が通常の赤褐色から暗赤褐色に変わり、レジストの変質が明らかに認められた。

〔0032〕

【発明の効果】本発明の組成物によれば、レジストの保存安定性を損なうことなく半導体デバイスやLCDの製造における基板との密着性に優れたレジストパターンを形成することができる。

## フロントページの続き

(72)発明者 山田 晋太郎

新潟県北蒲原郡笹神村大字女堂字金屋原  
300 シブレイ・ファーイースト株式会社  
笹神工場内